第 29 卷　第 6 期
2015 年 6 月
材　料　研　究　学　报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 6
June 2015

锻造态316LN不锈钢在高温高压水中的短期氧化行为*

郭跃岭[1,2]　韩恩厚[2,1]　王俭秋[2]

1. 北京科技大学国家材料服役安全科学中心 北京 100083
2. 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘 要 用电子背散射衍射技术(EBSD)研究了锻造以及锻后固溶处理处理对核级316LN奥氏体不锈钢 (316LNss) 的晶粒尺寸、残余应变和晶粒取向分布的影响, 并分析了原始态(即未锻造态)和锻造且固溶处理态316LNss在核电高温高压水中短期氧化 (190 h) 后表面氧化膜的形貌和成分。结果表明, 锻造和锻后的固溶处理能减小晶粒尺寸和降低残余应变, 同时消除了原始态316LNss内部的织构。在高温高压水中316LNss表面生成的氧化膜具有双层特征, 外层氧化膜由氢氧化物和富Fe尖晶石结构氧化物组成, 内层氧化膜主要由富Cr尖晶石结构氧化物组成; 与原始态316LNss相比, 锻造且固溶处理态316LNss的氧化膜较薄且Cr含量较高, 氧化速率较小。最后讨论了316LNss在高温高压水中的氧化机理。

关键词 材料失效与保护, 316LN不锈钢, 氧化膜, 高温高压水, 锻造, 腐蚀, 核电

分类号 TG171　　文章编号 1005-3093(2015)06-0401-09

Short-term Oxidation Behavior of Domestic Forged and Solution Annealed 316LN Stainless Steel in High Temperature Pressurized Water

GUO Yueling[1,2]　HAN En-Hou[2,1**]　WANG Jianqiu[2]

1. National Center for Materials Service Safety, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

*Supported by National Science and Technology Major Project No. 2011ZX06004-009.

Manuscript received August 11, 2014; in revised form September 15, 2014.

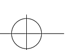
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)23893841, E-mail: ehhan@imr.ac.cn

ABSTRACT Effect of forging on the average grain size, residue strain and grain orientation distribution of nuclear grade 316LN stainless steel (316LNss) was studied by means of electron back scattering diffraction (EBSD). The morphology and chemical composition of the oxide films formed on the as-received 316LNss as well as the forged and solution annealed 316LNss after immersion in borated and lithiated high temperature pressurized water at 300 ℃ for 190 h were also investigated. The results show that the average grain size was reduced and the residual strain was eliminated by forging and followed solution annealing. There were no obvious textures in the forged and solution annealed 316LNss. A two-layered oxide film grew on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water. The outer layer composes of hydroxides and Fe-enriched spinal oxides and the inner layer composes of Cr-enriched spinal oxides. The forged and solution annealed 316LNss exhibited a lower oxidation rate rather than the as received ones due to the formation of a thinner and more Cr-enriched oxide film. The oxidation mechanism was also discussed.

KEY WORDS material failure and protection, 316LN stainless steel, oxide film, high temperature pressurized water, forging, corrosion, nuclear power

* 国家科技重大专项课题2011ZX06004-009资助项目。
2014年8月11日收到初稿; 2014年9月15日收到修改稿。
本文联系人: 韩恩厚, 研究员

不锈钢和镍基合金等核电结构材料在轻水堆(压水堆和沸水堆) 和重水堆环境中 (高温高压水) 服役时, 最基本的腐蚀形式是氧化, 这也是其他环境失



效过程(如应力腐蚀, SCC) 发生的基础[1, 2]。SCC开裂的机理, 主要有滑移氧化-膜破裂模型[3]、环境耦合断裂模型[4]和内氧化模型[5]等。这3种模型均表明金属的氧化行为对其应力腐蚀敏感性有重要的影响, 而压水堆一回路水的放射性也主要取决于设备腐蚀而释放的离子[6]。同时, 金属氧化行为的研究还可为核电站腐蚀与防护工艺的研发起一定的指导作用。例如, 压水堆一回路水中加锌处理能提高核电站效率和服役寿命, 其原因之一是加锌处理促进金属表面形成了更为致密保护性更好的氧化膜[7, 8]。因此, 研究金属在高温高压水环境中的氧化行为具有很重要的意义。

目前国内外对不锈钢和镍基合金在高温高压水中的氧化行为, 已经进行了大量研究。很多研究结果表明[8-10], 不锈钢在高温高压水环境中表面形成内层富Cr、外层为富Fe的双层结构的氧化膜。同时不锈钢在高温高压水中表面氧化膜的结构和成分, 受到水化学参数[11, 12] (溶氧量、溶氢量和pH值等)、不锈钢显微组织结构[13, 14] (晶粒尺寸、晶界结构等)以及应力/应变状态[15, 16]等较多因素的影响。

金属加工 (热加工和冷加工)引起显微组织结构的改变, 从而影响金属的氧化行为。很多研究结果表明[10, 16-18], 冷加工增大了材料在高温高压水中的腐蚀和应力腐蚀敏感性。Féron等[10]研究发现, 与未经过冷加工金属相比, 冷加工后金属表面形成内层不连续的氧化膜, 导致其保护性能降低。

为了提高核电工程的整体质量, 第三代核电技术AP1000机组的主管道采用整体锻造加工成形的316LNss。关于锻造处理对不锈钢微观组织结构和力学性能影响国内外已经有了大量研究[19, 20], 但是关于锻造处理对不锈钢在核电高温高压水环境中的腐蚀与应力腐蚀行为的研究不多[21], 有必要进一步研究锻造态不锈钢在高温高压水中的氧化机制。

1 实验方法

实验用材料316LNss的化学成分, 如表1所示。将原始态(即未锻造态)材料在1130℃进行多向锻造, 锻造比为6, 随后在1070℃下进行固溶处理, 保温10 h以消除锻造后的残余应力和残余应变, 冷却方式为水冷 (实际核电主管道在锻造后也需要进行固溶处理), 本文把锻造且锻后进行固溶处理的316LNss统称为锻造态316LNss。实验所用样品的尺寸均为10 mm×10 mm×1 mm。

EBSD样品的制备: 用水砂纸逐级打磨至2000#; 再依次用粒度为2.5 μm、1.5 μm的金刚石抛光膏进行机械抛光; 最后进行电解抛光处理, 抛光液为20% $HClO_4$+80% CH_3COOH (体积比), 电解抛光的参数为: 直流25 V、2 A、20−25 s。用FEI XL30FEG型扫描电子显微镜 (SEM) 进行EBSD扫描, 样品台与水平面倾斜70°, 扫描步长为7 μm, 分析系统自动给出扫描区域的晶体取向图。用由TSL公司提供的OIM (orientation imaging microscopy) 分析软件对得到的数据进行分析。

腐蚀试验所用样品均在边缘处打孔以方便悬挂, 然后用水砂纸打磨至2000#, 再用粒度为2.5 μm的金刚石抛光膏进行机械抛光, 最后超声清洗后干燥。浸泡实验在动态高温高压水循环系统中完成, 釜体及循环回路均为316L不锈钢材质, 循环水化学介质为1500×10^{-6} B (H_3BO_3)和2.3×10^{-6} Li ($LiOH\cdot H_2O$)(质量分数, 下同), 升温前通入高纯氮气将氧气除至体积分数<1×10^{-9}。试验温度为300℃, 压力为10 MPa, 保温时间 (不包括升温和降温的时间)为190 h。样品取出后用干净的滤纸吸干表面多余的水分, 并将样品放置在干燥箱中, 并及时进行氧化产物的分析。

用SEM观察试样表面氧化膜的形貌, 并用能量散射谱 (EDS) 分析氧化物的化学成分。用D/Max 2400型X射线衍射仪 (XRD) 鉴定样品表面氧化膜的物相, CuK_α, 靶电压40 kV, 扫描步长为0.05°。用ESCALAB 250型光电子能谱仪 (XPS) 测定氧化膜的化学成分与深度分布: 采用1486.6 eV的AlK_α激发, 功率为150 W, 通能50.0 eV; 用Ar离子溅射研究沿氧化膜深度方向的元素分布信息, 溅射面积为2 mm×2 mm, 信号收集面积为直径0.5 mm的光斑, Ar离子溅射的速率为0.1 nm·s^{-1} (相对于Ta_2O_5), 分别记录下不同溅射深度下的各元素衍射信息。使用XPSPEAK 4.1软件对Ni 2p2/3、Cr 2p2/3、Fe 2p2/3和O 1s谱进行分峰处理, 以得到相应的化合态信息, 其中采用C 1s的峰值 (285.0 eV) 校正合金元素和氧元素的峰位漂移。分峰时采用Gaussian-Lorentzian峰形和Shirley背底, 元素价态和其可能化合物的存在形式根据相关文献[22]来确定, 如表2所示。

表1 316LNss的化学成分

Table 1 Chemical compositions of 316LNss (%, mass fraction)

C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	Cu	S	P	Fe
0.010	17.07	12.87	2.21	0.12	1.35	0.26	0.06	0.003	0.023	Bal

2 结果和讨论

2.1 显微组织和残余应变

图1给出了原始态和锻造态试样EBSD观察的结果。由EBSD提供的参数, 晶粒平均取向差(GAM, grain average misorientation)表征晶粒内部的残余应变的大小及其分布, 可以看出整体上锻造态316LNss的残余应变较低且分布较为均匀。图1a和c中黑色线代表晶界, 可统计出原始态和锻造态试样的平均晶粒尺寸分别为463.572 μm和147.201 μm, 316LNss为单相奥氏体不锈钢, 固溶处理无法减小

表2 XPS峰谱所对应的标准结合能[22]

Table 2 Binding energies of XPS-peaks of standards[22]

Element		Detailed XPS spectra(± 0.2 eV)				
Fe 2p2/3	Peak	Fe^0	Fe^{2+}	Fe^{3+}		
	E_B/eV	707.0	709.3	711		
Ni 2p2/3	Peak	Ni^0	Ni(II)	$Ni(OH)_2$	Ni^0_{Sat}	$Ni(II)_{Sat}$
	E_B/eV	852.6	854.9	856.1	858.5	861.6
Cr 2p2/3	Peak	Cr(III)	CrOOH	Cr^0		
	E_B/eV	576.6	577.4	574.1		
O 1s	Peak	O^{2-}	OH^-			
	E_B/eV	530.3	531.5			

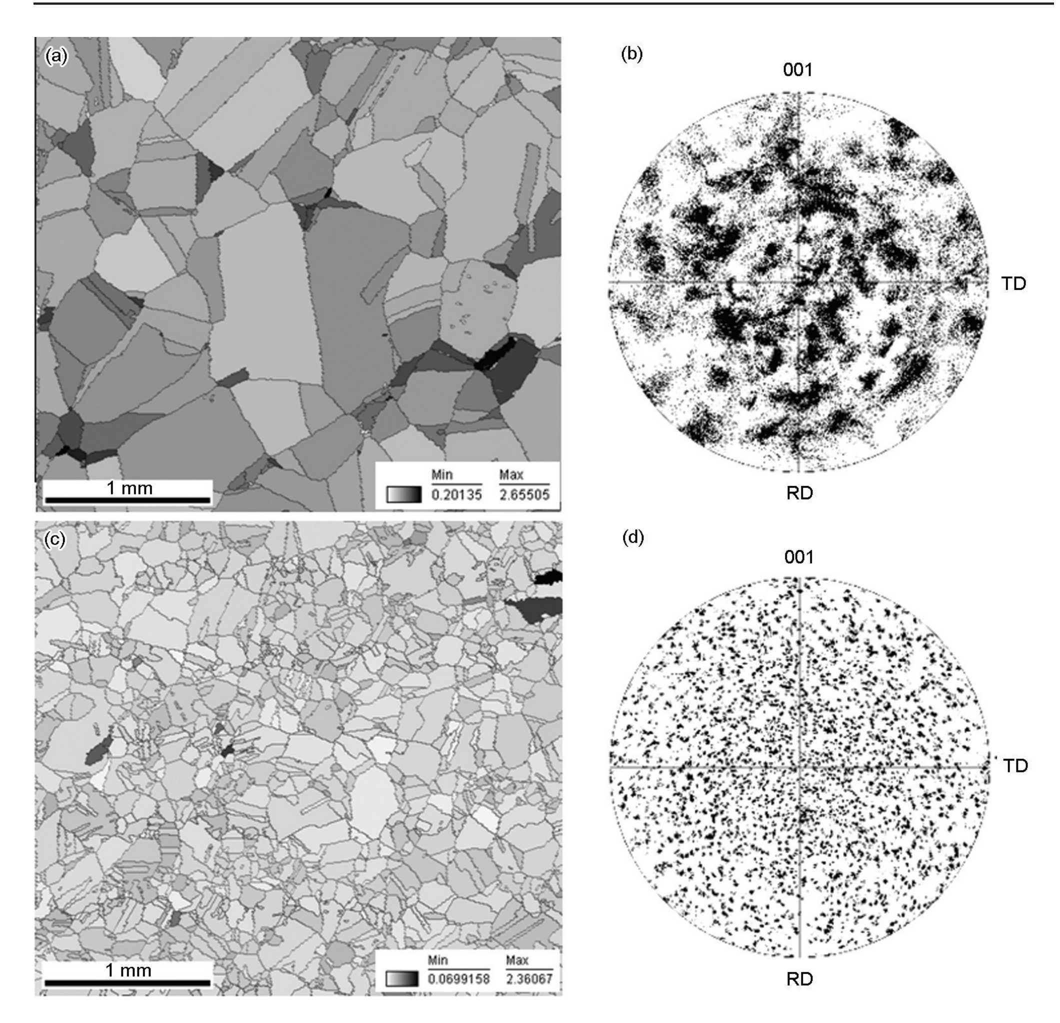
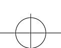


图1 316LNss的显微组织和晶粒取向分布图

Fig.1 Microstructure and grain orientations of 316LNss, (a) GAM mapping of the as-received 316LNss, (b) PF mapping of the as-received 316LNss, (c) GAM mapping of the forged and solution anneal treated 316LNss, (d) PF mapping of the forged and solution anneal treated 316LNss



晶粒尺寸, 而锻造能够有效的减小晶粒尺寸。从极图(PF, pole figure) 可见, 锻造态试样内部晶粒取向均匀, 没有明显的织构, 而原始态试样有晶粒取向集中的现象, 不利于材料力学性能的改善(图 1b和 d)。

316LNss 的锻造处理在再结晶温度以上进行, 发生晶粒的再结晶过程, 无畸变的等轴晶粒逐渐替代原始粗大的变形晶粒, 产生了明显的细化晶粒和降低残余应变的作用[20]。固溶处理也能减小材料内部残余应变。

2.2 氧化膜的形貌

图2给出了浸泡实验后原始态和锻造态样品表面氧化膜的SEM形貌。原始态和锻造态试样表面氧化膜的最外层由随机分布的多面体状的氧化物颗粒组成, 氧化物的形貌没有明显差别。同时, 从图2可见明显的双层膜结构特征[7]: 样品表面的大颗粒氧化物构成了氧化物的外层; 氧化膜的内层主要由排列致密的氧化物组成, 位于大颗粒氧化物底部。由于浸泡时间较短(190 h)氧化物颗粒还没有完全覆盖, 原始态和锻造态样品表面的氧化物颗粒的尺寸和分布没有表现出非常明显的差异, 需进一步分析氧化膜的化学成分和有效厚度。

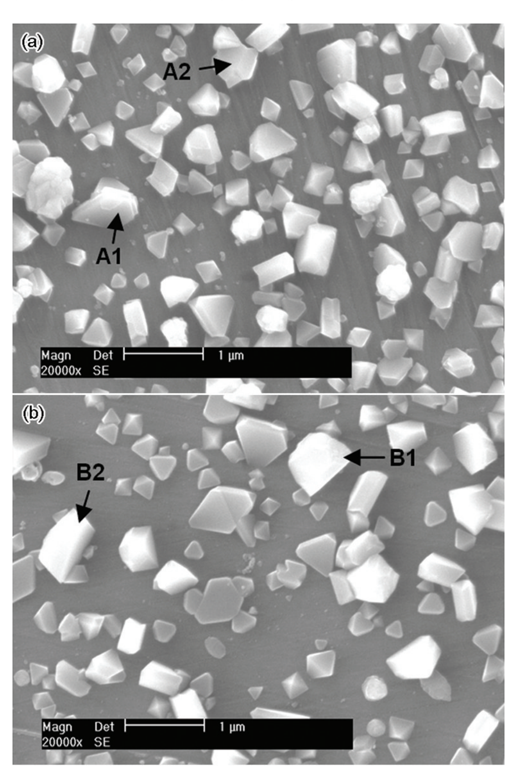


图 2 原始态和锻造态316LNss在高温高压水中浸泡190 h后表面氧化物的SEM像

Fig.2 SEM images of oxide films grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received, (b) forged and solution anneal treated

氧化膜最外层的氧化物的颗粒尺寸不均匀, 尺寸最大达到800 nm左右, 最小的有100 nm左右。表2列出了A1、A2、B1和B2四种氧化物颗粒(图2黑色箭头)的SEM-EDS分析结果。可见这四种氧化物颗粒的化学成分相似, 并且与其他大颗粒氧化物的化学成分也非常接近, 表明锻造处理对氧化物的颗粒成分没有明显的影响。

2.3 氧化膜的化学成分

图3给出了XRD结果, 表明2种试样表面氧化膜均主要由尖晶石结构氧化物 M_3O_4 (M=Ni、Cr、Fe, 如 $FeCr_2O_4$ 和 Fe_3O_4 等) 组成。但是, 由于氧化膜很薄且这几种尖晶石氧化物的衍射峰的2θ角相差很小[23], 难以确定尖晶石氧化物的具体形式, 其他研究也发现不锈钢在高温高压水中的长期腐蚀产物为尖晶石相[10, 11, 24]。另外, 300℃时的Ni-Cr-Fe-H_2O体系的E-pH图[25]也表明, 316LNss在高温高压水(300℃) 中表面可能形成尖晶石结构的氧化物。

图4给出了XPS分析的结果, 将氧含量降至溅射0 s时氧含量50%的位置定义为氧化膜和基体的有效界面。溅射至原始态和锻造态316LNss表面氧化膜/金属界面的时间分别为507 s、374 s, 表明原始态样品表面氧化膜比锻造态样品表面氧化膜厚。用积分方法计算出2种试样表面氧化膜内Fe、Ni和Cr含量, 如图5所示。可以看出, 与原始态316LNss样品相比, 锻造态316LNss样品表面氧化膜中的Cr含量较高, Fe含量较低, 而2种样品的Ni含量基本相同。总之, Cr含量越高则富Cr尖晶石氧化物或 Cr_2O_3 的含量越高, 氧化膜的保护性越好, 金属的腐蚀速率就越低[26]。

图6给出了不同溅射时间的Cr 2p3/2谱分峰的

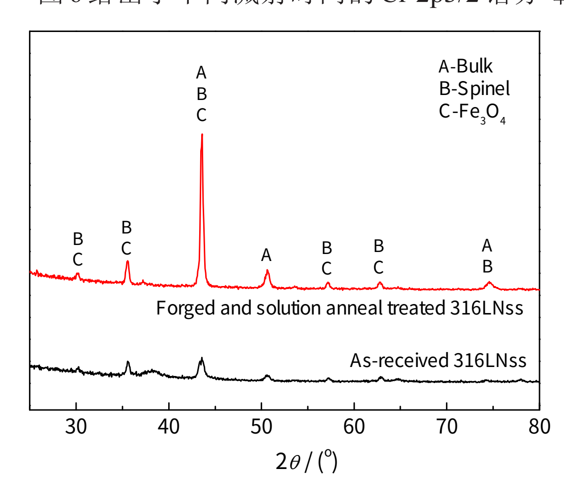


图 3 316LNss在高温高压水环境中浸泡190 h后氧化膜的XRD谱

Fig.3 XRD spectra of oxide film grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h

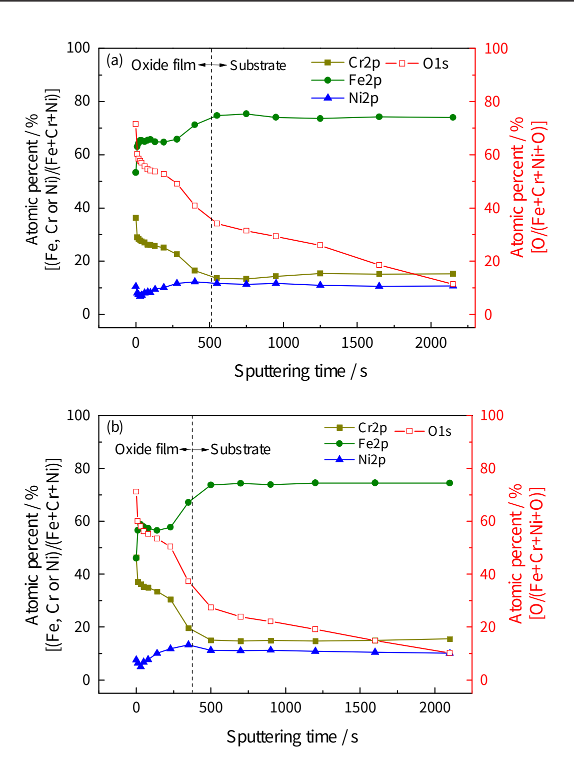


图4　原始态和锻造态316LNss在高温高压水环境中浸泡190 h形成氧化膜的化学成分

Fig.4 Composition profiles of the oxide films grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received, (b) forged and solution anneal treated

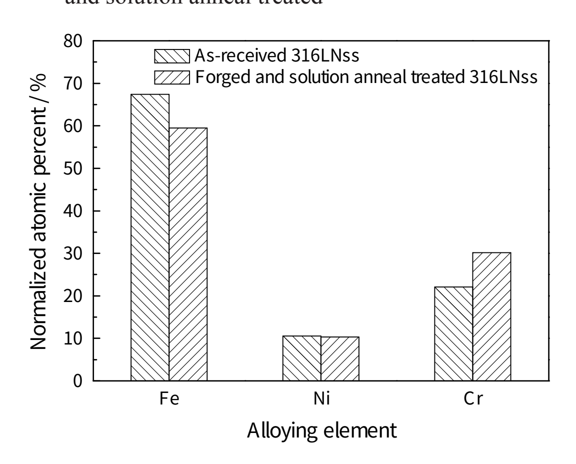


图5　归一化处理后原始态和锻造态316LNss样品表面氧化膜内Fe、Ni和Cr元素的含量

Fig.5 Normalized content (atomic fraction) of Fe, Ni, Cr contained in the oxide films of the as-received 316LNss and the forged and solution anneal treated 316LNss

结果。Cr 2p3/2谱在0 s和30 s时分成2个主要的峰: 一个与CrOOH中Cr^{3+}相对应; 另外一个与尖晶石氧化物或Cr_2O_3中Cr(III)相对应, 且溅射30 s时Cr (III)的含量高于溅射0 s时的含量。在400 s时Cr 2p3/2谱分成3个主要的峰, 除了CrOOH和Cr(III)峰外, 还有与Cr^0对应的峰。随着溅射时间的增加CrOOH含量逐渐减少, 且Cr^0含量逐渐增加, 表明已

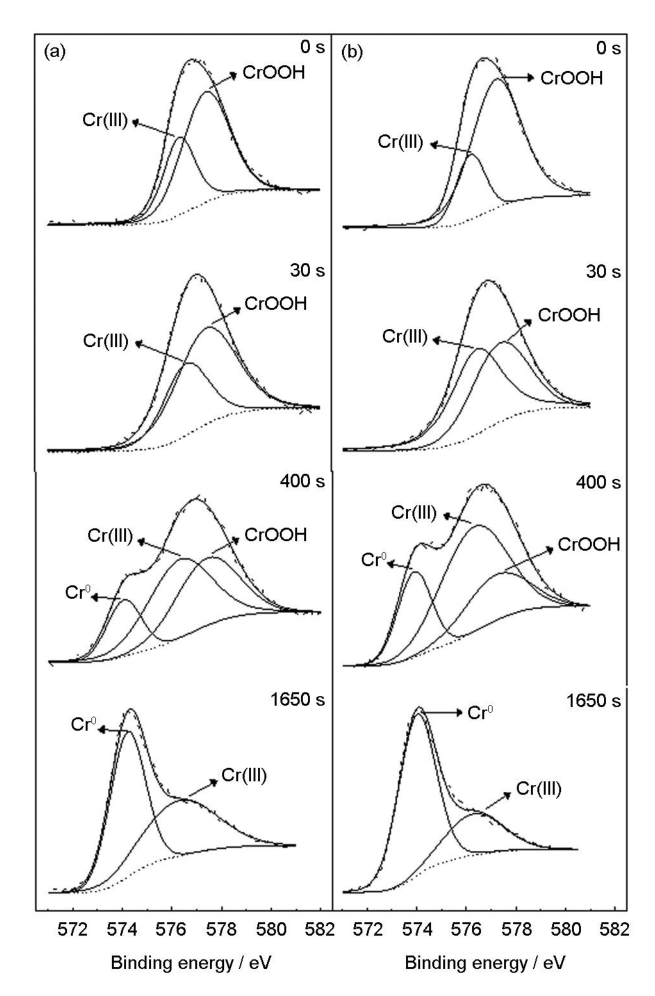


图6　原始态和锻造态316LNss在高温高压水环境中浸泡190 h形成氧化膜中Cr 2p3/2谱分峰图

Fig.6 Detailed XPS spectra of Cr 2p2/3 in the oxide film grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received, (b) forged and solution anneal treated

经溅射到基体。同时, 溅射400 s时Cr(III)的含量最多, 表明氧化膜内层的Cr主要以尖晶石结构氧化物或Cr_2O_3的形式存在。与原始态样品相比, 锻造态样品的Cr(III)含量较高, 表明锻造态样品表面氧化膜中含有更多富Cr的尖晶石结构氧化物或Cr_2O_3。溅射1650 s时, Cr主要以Cr^0和Cr(III)形式存在。

图7给出了不同溅射时间的Ni 2p3/2谱分峰的结果。溅射0 s时Ni主要以$Ni(OH)_2$和Ni(II)形式存在, 其中Ni(II)与含镍尖晶石结构氧化物相对应, 如$NiFe_2O_4$和$NiCr_2O_4$等。溅射30 s时开始出现Ni^0峰, 因为在XPS溅射时镍的氧化物受Ar离子溅射而还原生成Ni单质。随着溅射时间的增加Ni^0含量逐渐增加, $Ni(OH)_2$含量逐渐降低。溅射400 s和1650 s时Ni都以Ni^0和Ni(II)形式存在, 且Ni^0含量远大于Ni(II)含量, 表明在400 s时已经基本溅射到基体。在溅射30 s时, 与锻造态样品相比, 原始态样品氧化膜中含有较多的$Ni(OH)_2$, 反映出其氧化膜厚度的差

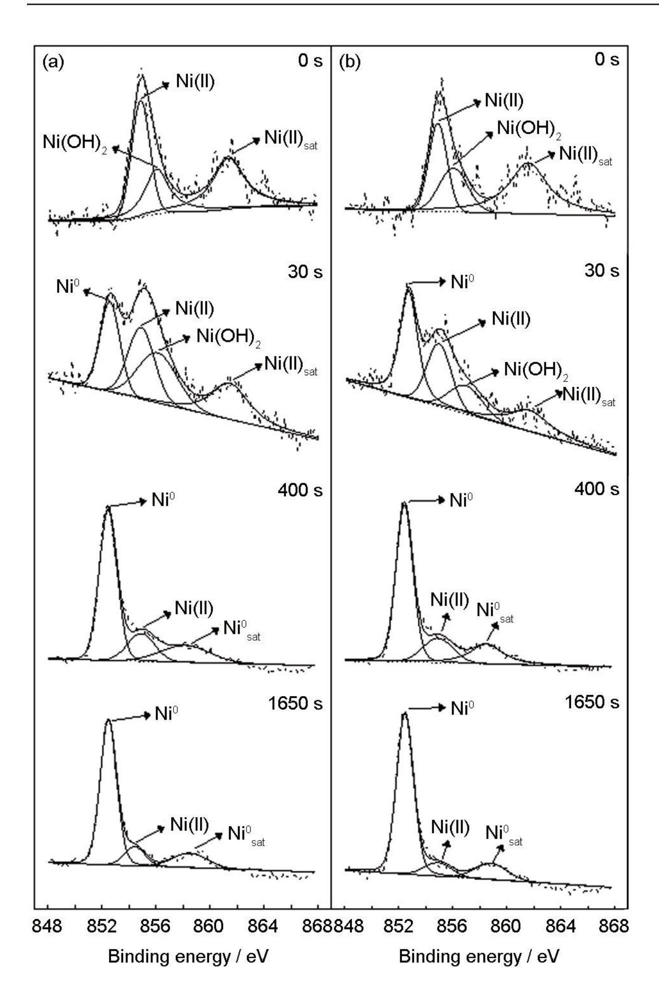


图7 原始态和锻造态316LNss在高温高压水环境中浸泡190 h形成氧化膜中Ni 2p3/2谱分峰图

Fig.7 Detailed XPS spectra of Ni 2p2/3 in the oxide film grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received, (b) forged and solution anneal treated

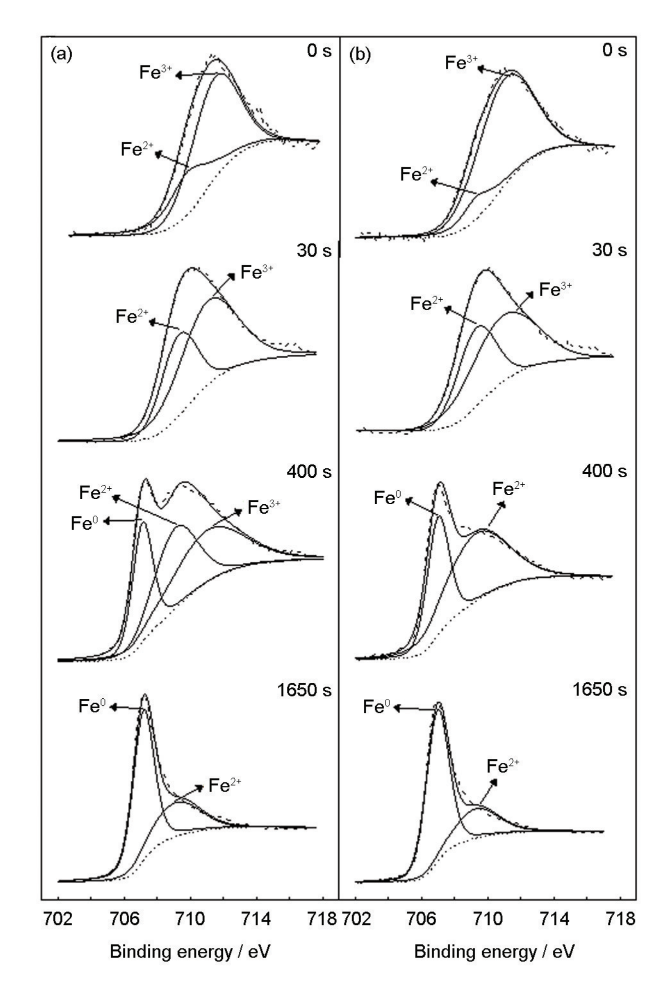


图8 原始态和锻造态316LNss在高温高压水环境中浸泡190 h形成氧化膜中Fe 2p3/2谱分峰图

Fig.8 Detailed XPS spectra of Fe 2p2/3 in the oxide films grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received, (b) forged and solution anneal treated

异(见2.5)。

如图8所示，Fe 2p3/2谱显示，溅射0 s时Fe主要以Fe^{3+}形式存在，同时还有少量的Fe^{2+}，其对应的化合物可能是Fe_3O_4或FeOOH[27]。溅射30 s时分成2个主要的峰，分别与Fe^{3+}和Fe^{2+}相对应，且Fe^{2+}含量明显增加。溅射400 s时出现明显的Fe^0峰，说明已经溅射到接近基体的区域。可以看到，此时原始态样品表面的氧化膜中仍存在Fe^{3+}，表明此时尚未完全溅射到氧化膜/金属界面，原始态样品表面生成了较厚的氧化膜。溅射400 s的锻造态样品表面的氧化膜，Fe主要以Fe^0和Fe^{2+}形式存在。结合XRD结果(图3)可以判断，氧化膜内层的Fe主要以尖晶石结构氧化物形式存在($Fe(Cr、Ni)_2O_4$)。

图9给出了不同溅射时间的O 1s谱分峰处理的结果。可以看出，O均以O^{2-}和OH^-存在，只是各自所占的比例不同。总体而言，随着溅射时间的增加OH^-含量逐渐减小，O^{2-}含量逐渐增加。

2.4 氧化机制

不锈钢在高温高压水中表面形成氧化膜外层的生长机制为溶解再沉淀机制(metal dissolution and oxide precipitation mechanism)，氧化膜内层的生长属于固态生长机制(solid-state growth mechanism)[27, 28]。XPS结果(图6-9)显示，氢氧化物主要富集在氧化膜的表面，结合氧化膜的SEM像及SEM-EDS分析结果(图2和表3)的结果，证实了316LNss表面氧化膜的双层结构的特征(图10)[29, 30]。氧化膜的双层结构的特征可能与内层和外层遵循不同的生长机制有关。

在高温高压水环境中水分子电离生成H^+和OH^-，因而金属在高温高压水中的氧化本质上为电化学反应[27, 29]。在氧化的初始阶段氧通过晶界和位错等通道向基体内部扩散，Cr与O的亲和力最大而优先氧化，多余的O再与Ni和Fe结合生成氧化物。随后是氧化物颗粒的生长和溶解过程，也是氧化膜

形成的过程[31]。在氧化物中扩散速率高低的排序为Fe>Ni>>Cr, 因而Cr被氧化且稳定在内层中, 逐渐形成富Cr的尖晶石结构氧化物[11, 23, 28], 构成氧化膜的内层。Liu等[8, 25]通过热力学计算和晶体学分析认为, 不锈钢在高温高压除氧水中浸泡表面形成Fe_3O_4外层氧化物, $FeCr_2O_4$内层氧化物, 其他研究也得到类似的结果[9, 32]。因此, 根据XRD和XPS分析结果及相关文献[8, 9, 25, 32]的研究结果, 316LNss在高温高压水中内层氧化膜主要由$FeCr_2O_4$组成, 外层氧化物为(Ni、Fe)Fe_2O_4, 其中亚稳态的Fe_3O_4可能是水溶液中溶解的Fe离子沉积而成的[33]。另外, 氧化膜最表层的氢氧化物富集现象表明, 不锈钢在高温高压水中的氧化膜外层的生长符合溶解再沉淀机制[27, 29], 即氧化膜外层大颗粒氧化物是通过溶液中Fe离子(实验所用的循环水回路系统采用316L不锈钢, 故循环水中含有大量金属离子)和通过氧化膜内层从316LNss基体向外扩散的Fe、Ni和Cr在内层氧化物上再结晶而形成的[11, 23, 27]。

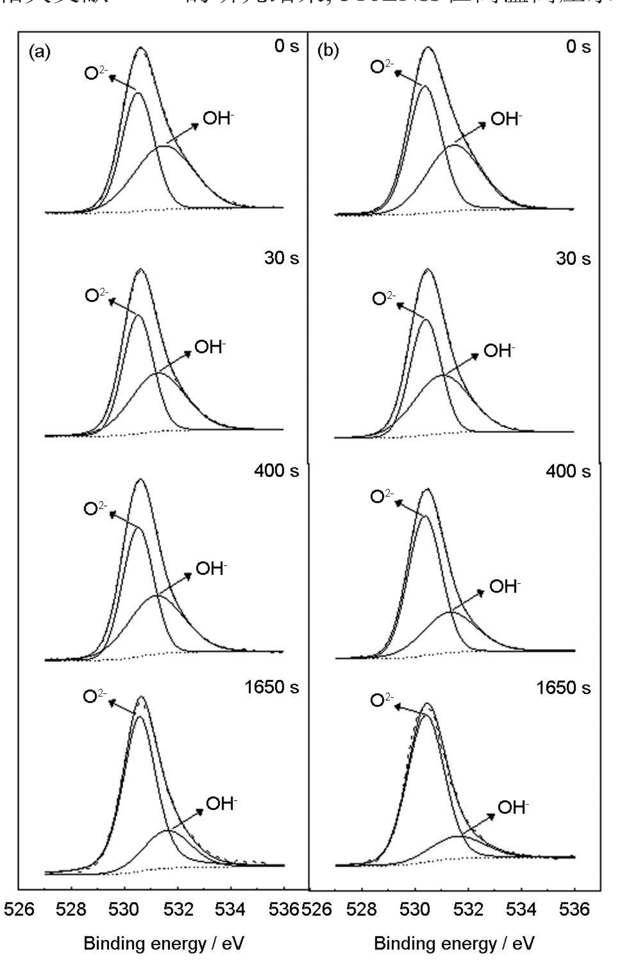


图9 316LNss原始态和锻造态在高温高压水环境中浸泡190 h后氧化膜中O 1s谱分峰图

Fig.9 Detailed XPS spectra of O 1s in the oxide film grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h, (a) as-received; (b) forged and solution anneal treated

尖晶石结构氧化物为氧离子密堆积的晶体结构, 其通式为AB_2O_4, O原子在(111)面上以立方紧密堆积排列, A和B则分别位于在O所构成的12.5%四面体或25%八面体的孔隙中。尖晶石结构氧化物晶格中的金属 (Fe、Ni和Cr) 离子的扩散能力决定了金属氧化腐蚀的速率, 因而锻造对316LNss在高温高压水中的氧化速率的影响可从金属离子和氧扩散的角度来分析。根据XPS分析结果, 锻造态316LNss在模拟PWR一回路水环境中浸泡190 h后形成的氧化膜较薄且Cr(III)含量较高, 腐蚀速率较小。原因主要有: (1) 晶粒尺寸的影响。原子在晶内的扩散速率远低于在晶界的扩散速率, 且Cr对O的亲和力最大, 因此晶界是Cr(III)型氧化物的优先形核位置。在腐蚀的初始阶段锻造态试样晶粒尺寸较小, 晶界含量也较多, 从而促进了Cr的扩散。同时, Cr(III)型氧化物的形核位置较多且距离较近, 形成更为致密的氧化膜, 减小了金属离子向外扩散的速率和氧向基体扩散的速率, 抑制最外层大颗粒氧化物的生长, 降低了腐蚀速率[13]; (2)残余应变的影响。原始态316LNss的残余应变程度较大, 表明材料内部含有更高的缺陷密度 (如位错等), 为离子的向外扩散和氧的向内扩散提供了更多的快速扩散通道[16], 从而增大了腐蚀速率。Féron等[10]也发现, 冷加工态316L不锈钢具有较大的残余应变, 在高温高压水中生成的内层氧化膜不连续, 保护性较差, 而退火后的316L不锈钢表面生成连续的内层氧化膜, 能够有效

表3 316LNss在高温高压水中浸泡190 h后表面氧化物的SEM-EDS分析结果

Table 3 SEM-EDS results of the oxides grown on 316LNss after immersion in high temperature pressurized water for 190 h (%, atomic fraction)

	Oxide	O	Cr	Fe	Ni
As-received	A1	35.66	10.36	44.60	09.38
	A2	35.51	09.42	46.63	08.44
Forged and solution anneal treated	B1	34.71	10.31	45.55	09.43
	B2	35.53	11.07	43.87	09.53

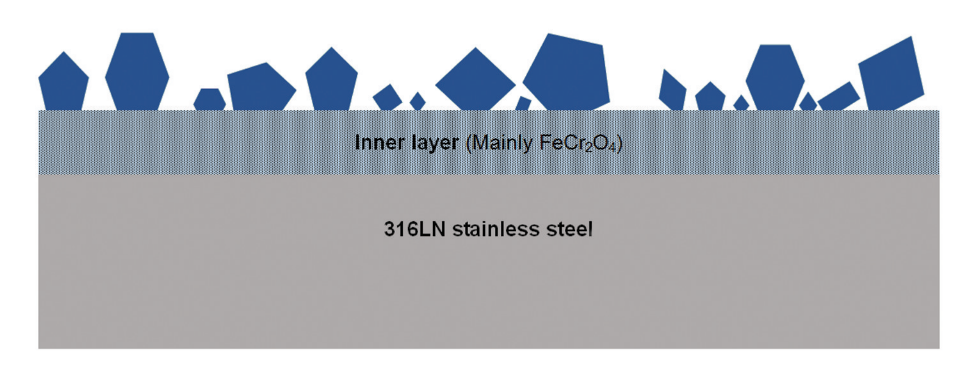


图 10 316LNss 在高温高压水中表面氧化膜的膜层结构模型
Fig.10 Layer model of the oxide film formed on 316LNss in high temperature pressurized water

抑制金属的进一步氧化。

需要注意的是, 原始态和锻造态316LNss的氧化行为的差异是晶粒尺寸和残余应变等多方面因素造成的, 本文的实验结果尚不能确定哪种因素起主要作用。但是可以肯定, 锻造态316LNss在高温高压水中的抗氧化性能高于原始态316LNss。本文实验结果表明, 核电站主管道采用锻造成形(锻造完成后需进行固溶处理)能提高材料的耐腐蚀性能。

3 结　论

1. 锻造和锻后的固溶处理能减小晶粒尺寸和降低残余应变, 并改善316LNss内部晶粒取向集中的现象, 消除原始态316LNss内部的织构。

2. 在高温高压水中浸泡190 h后316LN不锈钢表面氧化膜具有双层特征: 氧化膜外层由$Ni(OH)_2$等氢氧化物和富Fe尖晶石氧化物组成, 内层主要富Cr尖晶石结构氧化物组成。双层结构氧化膜的形成, 其原因可能是氧化膜内外两层氧化物的形核和生长机制不同。

3. 与原始态316LN不锈钢相比, 锻造及锻后固溶处理后的316LN不锈钢表面形成了Cr含量较高、保护性较好的氧化膜, 降低了316LN不锈钢在高温高压水中的氧化速率, 从而生成较薄的氧化膜。

参 考 文 献

1 J. Panter, B. Viguier, J. M. Cloué, M. Foucault, P. Combrade, E. Andrieu, Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600, Journal of Nuclear Materials, **348**(1), 213(2006)

2 S. Wang, T. Shoji, N. Kawaguchi, Initiation of environmentally assisted cracking in high-temperature water, Corrosion, **61**(2), 137(2005)

3 S. M. Bruemmer, L. E. Thomas, Insights into stress-corrosion cracking mechanisms from high-resolution measurements of crack-tip structures and compositions in: *MRS Proceedings*, edited by J. K. Gibson, S. K. McCall, E. D. Bauer, L. Soderholm, T. Fanghaenel, R. Devanathan, A. Misra, C. Trautmann, B. D. Wirth (UK, Cambridge Univ Press, 2010) P. 1264-BB01-09

4 D. D. MacDonald, M. Urquidi-MacDonald, A coupled environment model for stress corrosion cracking in sensitized type 304 stainless steel in LWR environments, Corrosion Science, **32**(1), 51(1991)

5 R. B. Rebak, Z. Szklarska-Smialowska, The mechanism of stress corrosion cracking of alloy 600 in high temperature water, Corrosion Science, **38**(6), 971(1996)

6 M. Bojinov, A. Galtayries, P. Kinnunen, A. Machet, P. Marcus, Estimation of the parameters of oxide film growth on nickel-based alloys in high-temperature water electrolytes, Electrochimica Acta, **52**(26), 7475(2007)

7 X. Liu, X. Wu, E. -H Han, Effect of Zn injection on established surface oxide films on 316L stainless steel in borated and lithiated high temperature water, Corrosion Science, **65**, 136(2012)

8 X. Liu, X. Wu, E. -H Han, Electrochemical and surface analytical investigation of the effects of Zn concentrations on characteristics of oxide films on 304 stainless steel in borated and lithiated high temperature water, Electrochimica Acta, **108**, 554(2013)

9 Y. Soma, C. Kato, M. Yamamoto, Multilayered surface oxides within crevices of Type 316L stainless steels in high-temperature pure water, Corrosion, **70**(4), 366(2014)

10 D. Féron, E. Herms, B. Tanguy, Behavior of stainless steels in pressurized water reactor primary circuits, Journal of Nuclear Materials, **427**(1), 364(2012)

11 X. Liu, E. -H Han and X. Wu, Effects of pH value on characteristics of oxide films on 316L stainless steel in Zn-injected borated and lithiated high temperature water, Corrosion Science, **78**, 200(2014)

12 W. Kuang, X. Wu and E. -H Han. Influence of dissolved oxygen concentration on the oxide film formed on Alloy 690 in high temperature water, Corrosion Science, **69**, 197(2013)

13 J. Kim, D. Kim, S. Suwas, E. Fleury, K. Yi, Grain-size effects on the high-temperature oxidation of modified 304 austenitic stainless steel, Oxidation of Metals, **79**(3), 239(2013)

14 L. Tan, K. Sridharan, T. R. Allen, The effect of grain boundary engineering on the oxidation behavior of Incoloy alloy 800H in supercritical water, Journal of Nuclear Materials, **348**(3), 263(2006)

15 S. Cissé, L. Laffont, M. Lafont, B. Tanguy, E. Andrieu, Influence of localized plasticity on oxidation behaviour of austenitic stainless steels under primary water reactor, Journal of Nuclear Materials, **433**(1), 319(2013)

16 S. Lozano-Perez, K. Kruska, I. Iyengar, T. Terachi, T. Yamada, The role of cold work and applied stress on surface oxidation of 304

stainless steel, Corrosion Science, **56**, 78(2012)

17 J. Hou, T. Shoji, Z. P. Lu, Q. J. Peng, J. Q. Wang, E. -H. Han, W. Ke, Residual strain measurement and grain boundary characterization in the heat-affected zone of a weld joint between Alloy 690TT and Alloy 52, Journal of Nuclear Materials, **397**(1), 109(2010)

18 Q. J. Peng, J. Hou, T. Yonezawa, T. Shoji, Z. M. Zhang, F. Huang, E. -H. Han, W. Ke, Environmentally assisted crack growth in one-dimensionally cold worked Alloy 690TT in primary water, Corrosion Science, **57**, 81(2012)

19 T. Sakai, A. Belyakov, R. Kaibyshev, H. Miura, J. J. Jonas, Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions, Progress in Materials Science, **60**, 130(2014)

20 Y. Cao, H. Di, J. Zhang, J. Zhang, T. Ma, R. D. K. Misra, An electron backscattered diffraction study on the dynamic recrystallization behavior of a nickel-chromium alloy (800H) during hot deformation, Materials Science and Engineering A, **585**, 71(2013)

21 ZHANG Litao, WANG Jianqiu, Stress corrosion crack propagation behavior of domestic forged nuclear grade 316L stainless steel in high temperature and high pressure water, Acta Metallurgica Sinica, **49**(08), 911(2013)
(张利涛, 王俭秋, 国产锻造态核级管材316L不锈钢在高温高压水中的应力腐蚀裂纹扩展行为, 金属学报, **49**(08), 911(2013)

22 J. F. Moulder, F. S. William, E. S. Peter, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (USA, Perkin-Elmer Corporation, 1992) p. 72

23 Z. Zhang, J. Q. Wang, E.-H. Han, Characterization of different surface states and its effects on the oxidation behaviours of Alloy 690TT, Journal of Materials Science and Technology, **28**(4), 353 (2012)

24 S. Perrin, L. Marchetti, C. Duhamel, M. Sennour, F. Jomard, Influence of irradiation on the oxide film formed on 316 L stainless steel in PWR primary water, Oxidation of Metals, **80**(5), 623(2013)

25 X. Liu, X. Wu, E. -H. Han, Effect of Zn injection on established surface oxide films on 316L stainless steel in borated and lithiated high temperature water, Corrosion Science, **65**, 136(2012)

26 P. Marcus, J. M. Grimal, The anodic dissolution and passivation of NiCrFe alloys studied by ESCA, Corrosion Science, **33**(5), 805 (1992)

27 H. Sun, X. Wu, E. - H. Han, Effects of temperature on the oxide film properties of 304 stainless steel in high temperature lithium borate buffer solution, Corrosion Science, **51**(12), 2840(2009)

28 B. Stellwag, The mechanism of oxide film formation on austenitic stainless steels in high temperature water, Corrosion Science, **40** (2), 337(1998)

29 F. Huang, J. Q. Wang, E. -H. Han, W. Ke, Short-time oxidation of Alloy 690 in high-temperature and high-pressure steam and water, Journal of Materials Science and Technology, **28**(6), 562(2012)

30 H. Sun, X. Wu, E. -H. Han, Y. Wei, Effects of pH and dissolved oxygen on electrochemical behavior and oxide films of 304SS in borated and lithiated high temperature water, Corrosion Science, **59**, 334(2012)

31 N. K. Das and T. Shoji, Early Stage oxidation initiation at different grain boundaries of fcc Fe-Cr binary alloy: a computational chemistry study, Oxidation of Metals, **79**(3), 429(2013)

32 V. A. Ignatova, S. Van Dyck, R. Grötzschel, W. Möller, XPS depth profiling of oxide scales of stainless steels formed in high-temperature aqueous conditions, Surface and Interface Analysis, **38**(4), 396 (2006)

33 X. Liu, X. Wu, E.-H. Han, Influence of Zn injection on characteristics of oxide film on 304 stainless steel in borated and lithiated high temperature water, Corrosion Science, **53**(10), 3337(2011)

